

Patent number:

JP5339417

Publication date:

1993-12-21

Inventor:

NISHIHARA HAJIME; MAEDA KATSUAKI

Applicant:

ASAHI CHEMICAL IND

Classification:
- international:

.....

C08K3/02; C08K5/3492; C08K5/49; C08L101/00; C08K3/02; C08K5/3492; C08K5/49; C08L101/00

- european

Application number: JP19920149741 19920610 Priority number(s): JP19920149741 19920610

Abstract of JP5339417

PURPOSE:To provide the subject resin composition excellent in low volatility, flame retardancy, good fluidity, heat resistance and impact resistance. CONSTITUTION:The objective resin composition comprising (A) a thermoplastic resin, (B) a phosphorus-contg. flame retardant, an organophosphorus compound and/or red phosphorus, and (C) a triazine skeleton-contg. compound having a specific thermal decomposition temperature.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339417

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)Int.Cl.5

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

C 0 8 K 3/02

KAB

7242-4 J

5/3492

KBN

7242-4 J

5/49

KBY

7242-4 J

C 0 8 L 101/00

審査請求 未請求 請求項の数1(全 10 頁)

(21)出願番号

特願平4-149741

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

(22)出願日 平成 4年(1992) 6月10日 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 西原 一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 前田 勝昭

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 低揮発性難燃耐熱耐衝撃性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 低揮発性、難燃性、良流動性、耐熱性及び耐 衝撃性の優れた樹脂組成物を提供すること。

(A)熱可塑性樹脂、(B)有機リン化合物 及び/または赤リンである含リン難燃剤及び(C)特定 の熱分解温度のトリアジン骨格含有化合物を含有する低 揮発性難燃耐熱耐衝撃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

(A)熱可塑性樹脂、(B)有機リン化 【請求項1】 合物及び/または赤リンである含リン難燃剤、及び (C) トリアジン骨格含有化合物を含有する樹脂組成物 であって、該(C)トリアジン骨格含有化合物の熱分解 温度の指標である空気中での加熱試験(昇温速度10℃ /分)において、10重量%減量する時の温度が300 ℃以上であることを特徴とする低揮発性難燃耐熱耐衝撃 性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は優れた難燃性を有する樹 脂組成物に関する。更に詳しくは、低揮発性、難燃性、 良流動性、耐熱性及び耐衝撃性の優れた樹脂組成物に関 する。

[0002]

【従来の技術】熱可塑性樹脂は、ガラス等の無機物に比 較して成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れてい ることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始 めとする多岐の分野で使用されるに至っている。近年、 かかる分野で使用されるプラスチック材料に対し、安全 上の問題から、難燃性の要求が高まってきており、種々 の難燃性規格が定められている。易燃性のかかる樹脂に 難燃性を付与する方法として、種々の方法が提案されて いるが、ごく一般的には、難燃効果の高い臭素化合物な どのハロゲン化合物、及び必要に応じ酸化アンチモンを 樹脂に添加する方法が採用されている。臭素化合物とし ては、テカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビ スフェノールA、ブロム化フタルイミドなどの核臭素置 換芳香族化合物が知られているが、これらの難燃剤の添 30 加による方法は優れた難燃性が得られるものの、衝撃強 度や熱変形温度が低下し、場合によっては難燃剤が樹脂 の成形品表面にブリード・アウトして成形品外観を悪化 させたりするなどの問題を有していた。更にまた樹脂の 成形時に、ハロゲン化合物の熱分解により、人体に有害 なガスを発生したり、金型及びスクリューを腐蝕するな どの問題を有していた。

【0003】このためハロゲン化合物を用いないで難燃 化する方法が検討されている。かかる方法として、樹脂 金属化合物を添加する方法が知られているが、充分な難 燃性を得るためには、上記水和金属化合物を多量に添加 する必要があり、樹脂本来の特性が失われるという欠点 を有していた。

【〇〇〇4】一方、このような水和金属化合物を用いな い方法として、ビニル芳香族樹脂、ポリフェニレンエー テル、有機リン化合物、トリアジン及び/又はその誘導 体より選ばれる含窒素化合物よりなる難燃性樹脂組成物 (特開昭54-38348号公報、特開昭54-383

BS樹脂に赤リン、メラミン、熱架橋硬化性樹脂を配合 してなる難燃性樹脂組成物(特開昭61-291643 号公報)が提案されている。しかしながら、上記特開昭 54-38348号公報、特開昭54-38349号公 報、欧州特許第311,909号明細書、及び特開昭6 1-291643号公報に記載の樹脂組成物は、いずれ もハロゲン化合物を用いない有用な難燃性樹脂材料では あるが、流動性の低いポリフェニレンエーテルを主体と しているため、樹脂組成物の成形性が劣るという問題が 10 あった。

2

【0005】そして更には、トリアジン骨格含有化合物 の一つであるメラミンは、昇華性を有し射出成形時に金 型に粉体状に付着する(モールドディポジット)という 問題があった。

[0006]

20

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような 現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち低揮発 性、難燃性、良流動性、耐熱性及び耐衝撃性の優れた樹 脂組成物を提供することを目的とするものである。 [0007]

【課題を達成するための手段】本発明者らは難燃性樹脂 組成物の低揮発化を鋭意検討した結果、従来の(A)熱 可塑性樹脂と(B)含リン難燃剤に対して、特定の熱安 定性を有する(C)トリアジン骨格含有化合物を組み合 わせることにより、驚くべきことに難燃性、良流動性、 耐熱性及び耐衝撃性を保持しつつ、耐揮発性を飛躍的に 向上させることが可能になることを見出し、本発明に到 達した。

【〇〇〇8】即ち、本発明は、(A)熱可塑性樹脂、

(B) 有機リン化合物及び/または赤リンである含リン 難燃剤、及び(C)トリアジン骨格含有化合物を含有す る樹脂組成物であって、該(C)トリアジン骨格含有化 合物の熱分解温度の指標である空気中での加熱試験(昇 温速度10℃/分)において、10重量%減量する時の 温度が300℃以上であることを特徴とする低揮発性難 燃耐熱耐衝撃性樹脂組成物である。

【0009】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の 樹脂組成物は、(A)熱可塑性樹脂と、(B)含リン難 燃剤と、特定の熱安定性を有する(C)トリアジン骨格 に水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水和 40 含有化合物を含有し、そのいずれを欠いても発明の目的 を達成することができない。上記(A)成分は成形用樹 脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担 い、(B)成分は(C)成分と共に(A)成分に対して 難燃性を付与するための成分である。

【0010】ここで、(C)成分は(B)成分の難燃助 剤として作用するが、空気中での加熱試験(昇温速度1 0℃/分)において、10重量%減量する時の温度が3 00℃以上であることが必須である。それが300℃未 満のトリアジン骨格含有化合物を用いると射出成形時に 49号公報、欧州特許第311,909号明細書)、A 50 粉体状に金型付着を起こす。本発明の上記(A)成分の 熱可塑性樹脂とは、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリフェニレンエーテル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の熱可塑性樹脂である。ここで、特に熱可塑性樹脂としてポリスチレン系熱可塑性樹脂が好ましく、更にはゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルとのポリマーブレンド体がより好ましい。

【0011】本発明の上記(A)成分のゴム変性スチレン系樹脂とは、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリッ 10 クス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなるグラフト重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。

【0012】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリルーアクリルゴムースチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリルーエチレンプロピレンゴムースチレン共重合体)等が挙げられる。ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度(Tg)が-30℃以下であることが必要であり、-30℃を越えると耐衝撃性が低下する。

【0013】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ (スチレンーブタジエン)、ポリ (アクリロニトリルーブタジエン) 等のジエン系ゴム及 び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のア 30 クリル系ゴム及びエチレンープロピレンージエンモノマー三元共重合体 (EPDM) 等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0014】上記のゴム状重合体の存在下に重合させる グラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族

$$\begin{array}{c|c} R_4 & R_1 \\ \hline \end{array}$$

【0019】但し、R1、R2、R3、R4は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なっていてもよい。このPPEの具体的な例としては、ポリ(2.6ージメチルー1.4ーフェニレンエーテル、2.6ージメチルフェノールと2,3.6ートリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でも、ポリ(2.6ージメチルー1,4ーフェニレンエーテル)が好ましい。かかるPPEの製造方法は特に限定されるものではな

ビニル単量体とは、例えば、スチレン、αーメチルスチレン、パラメチルスチレン、pークロロスチレン、pーブロモスチレン、2、4、5ートリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0015】また、ゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じ、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要のある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。そして、ブレンド時の溶融粘度を低下させるな必要のある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、重合体組成物の耐熱性を更に高める必要のある場合は、αーメチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N一置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0~40重量%である。

【0016】本発明のゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム状重合体は、好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲外では、目的とする重合体組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが取れなくなる。更には、スチレン系重合体のゴム粒子径は、0.1~5.0 μ mが好適である。上記範囲外では、耐衝撃性が低下する傾向を生ずる。

【0017】本発明の(A)成分のポリフェニレンエーテル(以下PPEと略称する。)とは、下記式で示される結合単位からなるホモ重合体及び/又は共重合体である。

[0018] 【化1】

• • • • (1)

く、例えば、米国特許第3,306,874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば、2,6キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3,306,875号明細書、米国特許第3,257,357号明細書、米国特許第3,257,358号明細書及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造でき50。本発明にて用いる上記PPEの還元粘度(0.5g

/デシリットル、クロロフオルム溶液、30℃測定) は、O. 20~O. 7デシリットル/gの範囲にあるこ とが好ましく、0.30~0.60デシリットル/gの範 囲にあることがより好ましい。PPEの還元粘度に関す る上記要件を満たすための手段としては、前記PPEの 製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【OO2O】本発明の(B)成分は、有機リン化合物及 び/又は赤リンである含リン難燃剤である。上記有機リ ン化合物とは、例えば、ホスフィン、ホスフィンオキシ ド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、 10 ルホスフェートやトリフェニルホスフェートやそれらの リン酸エステル、亜リン酸エステル等を挙げることがで きる。より具体的には、トリフェニルフォスフェート、 メチルネオペンチルフォスファイト、ペンタエリスリト ールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフ **ォスフォネート、フェニルネオペンチルフォスフェー** ト、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェー

$$0 = P < \frac{(0 - Ar_1)_{3}}{(0 - Ar_2)_{3-r}}$$

ト、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオ ペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコー ルフォスファイト、エチルピロカテコールフォスフェー ト、ジピロカテコールハイポジフォスフェートなどを挙 げることができる。

【0021】ここで特にヒドロキシル基含有芳香族リン 酸エステルが好ましく、上記ヒドロキシル基を含有して いない有機リン化合物と併用してもよい。上記、ヒドロ キシル基含有芳香族系リン酸エステルとは、トリクレジ 縮合リン酸エステル等に1個または2個以上のフェノー ル性水酸基を含有したリン酸エステルであり、例えば下 記の化合物である。

【化2】

[0023]

$$(Ar_{s}-0) \xrightarrow{P} = \begin{bmatrix} 0 & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\$$

[0024] (但し、Ar1、Ar2、Ar3、A r4、Ar5、Ar6 はフェニル基、キシレニル基、エ チルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェ 30 酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び ニル基から選ばれる芳香族基であり、(B)リン酸エス テル中に少なくとも1個のヒドロキシル基が上記芳香族 基に置換されている。また、nは0~3の整数を表わ し、mは1以上の整数を表わす。) 本発明の上記ヒドロ キシル基含有芳香族系リン酸エステルの中でも特に、下 記式のジフェニルレゾルシニルフォスフェートが好まし く、その製造方法は、例えば特開平1-223158号 公報に開示されており、フェノール、ヒドロキシフェノ ール、塩化アルミニウム及びオキシ塩化リンの反応によ り得られる。

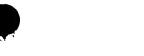
[0025]

【化4】

【0026】又、本発明の(B)成分中の赤リンとは、 一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化ア ルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化 50 る。

チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜で被覆処理され たもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水 熱硬化性樹脂よりなる皮膜で被覆処理されたもの、水酸 化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水 酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜の上に熱硬 化性樹脂の皮膜で二重に被覆処理されたものなども好適 に用いることができる。

【0027】本発明の(C)成分のトリアジン骨格含有 化合物は、(B)含リン難燃剤の難燃助剤として一層の 難燃性を向上させるための成分であり、空気中での加熱 試験(昇温速度10℃/分)において、10重量%減量 40 する時の温度が300℃以上であることが必須である。 上記温度が300℃未満では射出成形時に金型にトリア ジン骨格含有化合物が付着し工業的使用が狭められる。 【OO28】本発明の(C)成分のトリアジン骨格含有 化合物の具体例としては、下記式に示すメラミンシアヌ レート(式5)、メラミンホスフェート(式6)、メラ ム(式7)、メレム(式8)、メロン(600℃以上で メレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成 物)、サクシノグアナミン(式9)、メラミン樹脂(式 10)、BTレジン(式11) 等を挙げることができ



[0029] (化5)

[(16)] $H_2N \xrightarrow{N} NH_3^+ \cdot H_2PO_4^- \qquad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (6)$

[0032] [作8]

[0033] $\begin{array}{c} \text{[ft9]} \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} \stackrel{\text{N}}{\longrightarrow} \text{C} \longrightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2 \longrightarrow \text{C} \stackrel{\text{N}}{\longrightarrow} \text{C} \longrightarrow \text{NH}_2 \\ \text{N} & \text{N} & \text{C} \stackrel{\text{N}}{\longrightarrow} \text{N} \\ \text{N} & \text{N} & \text{N} & \text{N} \\ \text{N} & \text{N} & \text{N} & \text{N} \\ \text{N} & \text{N} & \text{N} & \text{N} \\ \end{array}$

10

[0035]

$$(\underline{H} \cup Ar_1 = \bigcirc CH_2 \cup CH_3 \cup Ar_2 = \bigcirc CH_3 \cup CH_3 \cup Ar_3 = \bigcirc CH_3 \cup CH_3 \cup$$

【0036】また、本発明の樹脂組成物の流動性を向上 合物を配合することができ、それは高級脂肪酸と、

(イ) ジアミン類または(ロ) アミノアルコール類との 反応物である。ここで、高級脂肪酸とは炭素数11~2 1のアルキル基またはアルケニル基を有する脂肪酸であ り、特にステアリン酸が好ましい。

【0037】また、上記ジアミン類とは炭素数2~10 の炭化水素のジアミン類であり、特にエチレンジアミン が好ましい。更には、上記アミノアルコール類とは炭素 数2~10の炭化水素のアミノアルコール類であり、例 ール、4ーアミノー1ーブタノール等が挙げられる。

【OO38】本発明の(D)成分の高級脂肪酸アミド化 合物としては特に、エチレン・ビス・ステアリルアミド (Ethylenebisstearamide) が好 ましく、難燃性と耐熱性と耐衝撃性を保持しつつ、流動 性を向上させる。本発明の樹脂組成物を構成する(A) 熱可塑性樹脂と(B)含リン難燃剤と(C)トリアジン 骨格含有化合物と(D)高級脂肪酸アミド化合物との量 比については、(A)が50~80重量%、(B)が1 ~45重量%(C)が1~30重量%、(D)が0~2 40 0 重量%の範囲にあることが好ましい。上記範囲外で は、耐揮発性、難燃性、耐衝撃性、耐熱性及び流動性の バランスが取れなくなる傾向にある。

【0039】本発明の樹脂組成物は、上記各成分を市販 の単軸押出機あるいは、二軸押出機などで例えば溶融混 練することなどにより得られるが、その際にBHT等の 酸化防止剤、紫外線吸収剤、錫系熱安定剤、難燃剤、ス テアリン酸、ステアリン酸亜鉛等の滑剤、充填剤、補強 剤、染料、顔料等を必要に応じて添加することができ る。

【0040】このようにして得られた本発明の組成物を させる必要のある場合には、(D)高級脂肪酸アミド化 20 例えば、射出成形または押出成形することにより、耐揮 発性、難燃性、流動性と耐衝撃性と耐熱性の優れた成形 品が得られる。

[0041]

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説 明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるもので はない。なお、実施例、比較例における測定は、以下の 方法もしくは測定機器を用いて行った。

(1) ゴム重量平均粒子径:ゴム変性スチレン系樹脂の 重量平均粒子径は、樹脂組成物の超薄切片法により撮影 えばモノエタノールアミン、3ーアミノー1ープロパノ 30 した透過型電子顕微鏡写真中のブタジエン系重合体粒子 径を求め、次式により算出する。

[0042]

重量平均粒子径=ΣNi・Di4 /ΣNi・Di3

(ここにNiは、粒子径がDiであるブタジエン系重合 体粒子の個数である。)

(2) 還元粘度 η s p / c

ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18 ミリリットルとメタノール2ミリリットルの混合溶媒を 加え、25℃で2時間振盪し、5℃、18000rpm で30分間遠心分離する。上澄み液を取り出しメタノー ルで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0043】このようにして得られた樹脂0. 1gをト ルエンに溶解し、濃度0.5g/デシリットルの溶液と し、この溶液10ミリリットルをキャノンーフェンスケ 型粘度計に入れ、30℃でこの溶液流下秒数 t 1 を測定 した。一方、別に同じ粘度計で純トルエンの流下秒数 t 0 を測定し、以下の数式により算出した。

 $\eta \, s \, p / c = \{t1 / (t0 - 1)\} / c$

(C:ポリマー濃度g/デシリットル)

50 (3) 揮発性

12 UL-94に準拠したVB (Vertical Bur

ning)法により評価した(1/8インチ及び1/1

ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS)の製造

を、以下の混合液に溶解し、均一な溶液とした。

ポリプタジエン〔(シス1、4結合/トランス1、4結 合/ビニル1、2結合重量比=95/2/3) (日本ゼ

島津熱分析装置DT-40を用いて、空気気流下、10 ℃/分で昇温し、10重量%重量減少する温度を組成物

- (4) アイゾット衝撃強度: ASTM-D256に準拠 した方法で23℃で測定した。(Vノッチ、1/8イン チ試験片)
- (5) ビカット軟化温度; ASTM-D1525に準拠 した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。
- (6)メルトフローレイト(MFR):流動性の指標で ASTM-D-1238に準拠した方法で測定した。荷 10 オン(株)製、商品名Nipol 1220SL)〕 **重5Kg、溶融温度200℃の条件で10分間あたりの** 押出量(g/10min.) から求めた。
- (7) 難燃性及びドリップ性

αーメチルスチレン2量体

1、1-ビス(t-ブチルパーオキシ)

-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン O. O3 "

の揮発性の尺度とした。

[0045] ポリブタジエン 10.5 重量% スチレン 74.2 エチルベンゼン 15.0

続的に送液して、第1段は撹拌数190rpm、126 °C、第2段は50rpm、133°C、第3段は20rp m、140℃、第4段は20 rpm、155℃で重合を 行なった。引き続きこの固形分73%の重合液を脱揮装 置に導き、未反応単量体及び溶媒を除去し、ゴム変性ス チレン樹脂を得た(HIPS-1と称する)。得られた ゴム変性スチレン樹脂を分析した結果、ゴム含量は14 重量%、ゴムの重量平均粒子径は2. 4μm、還元粘度 η s p / c は 0. 5 3 デシリットル/gであった。 【0046】② ポリスチレン(GPPS) 市販のポリスチレン [旭化成工業(株)製 商品名スタ イロン680 (GPPSと称する)〕を用いた。 ③ ポリフェニレンエーテル(PPE)の製造 酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイ ル、撹拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素 で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジーnー ブチルアミン1110g、及びトルエン20リットル、 n-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの 混合溶媒に2, 6-キシレノール8. 75kgを溶解し 吹き込み続け、内温を30℃に制御しながら180分間 重合を行った。重合終了後、析出したポリマーをろ別し た。これにメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー 中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分 洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテルを 得た(PPEと称する。)。選元粘度は0.55デシリ

0. 27 "

2インチ試験片での評価)。

(イ) 熱可塑性樹脂の製造

[0044]

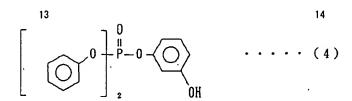
【寒施例1】

次いで、上記混合液を撹拌機付の直列4段式反応機に連 20 ットル/gであった。

【〇〇47】また、このPPEとポリスチレン(旭化成 工業(株)製 商品名スタイロン685)を重量比で7 0/30で混合し、2軸押出機で350℃で溶融押出を 行なった。得られたペレットをPPE-MBと称する。 . (ロ) 有機リン化合物 (ヒドロキシル基含有芳香族系リ ン酸エステルを含有した有機リン化合物)の製造 フェノール122. 7重量部(モル比2. 0)、塩化ア ルミニウム 0. 87 重量部 (モル比 0. 01) をフラス コに取り90℃でオキシ塩化リン100重量部(モル比 30 1. 0) を 1 時間かけて滴下した。 生成した中間体に レ ゾルシン71. 7重量部(モル比1.0)を加え更に反 応させた。反応を完結させるために、徐々に昇温し最終 的には180℃まで温度を上げてエステル化を完了させ た。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素 分を除去してリン酸エステル混合物(以下FRと称す る)を得た。この混合物をGPC (ゲルバーミエーショ ンクロマトグラフィー) により分析したところ、下記式 4で示されるジフェニルレゾルシニルホスフェート(以 下TPP-OHと称する)と下記式12で示されるトリ て反応機に仕込んだ。撹拌しながら反応機内部に酸素を 40 フェニルホスフェート(以下TPPと称する)と、芳香 族縮合リン酸エステル (以下TPPダイマーと称する) からなり、重量比がそれぞれ54.2/18.3/2 7.5であった。

[0048]

【化12】



【0050】 (ハ) トリアジン骨格含有化合物 トリアジン骨格含有化合物として市販のメラミンシアヌ レート [日産化学(株)製 商品名 MC610 (MC と称する)] を用いた。また、上記MCの10重量%減 量温度は351.8℃であった。

(二) 高級脂肪酸アミド

ルアミド (花王 (株) 製商品名花王ワックスEB FF を用いた(EBSと称する))。

(ホ)組成物の調製及び評価

上記HIPS-1/GPPS/PPE-MB/FR/M C/EBSを重量比で50/21/29/18/14/ 2の比率で機械的に混合し、東洋精機製作所製ラポプラ ストミルを用いて、溶融温度250℃回転数50rpm で5分間溶融した。このようにして得られた重合体組成 物から加熱プレスにより1/8インチ厚の試験片を作製 し、難燃性、揮発性ピカット軟化温度、アイゾット衝撃 30 強さ及びメルトフローレイト(MFR)の評価を行っ た。 表 1 にその結果を示す。

【0051】また一方では、上記樹脂組成物を30mm φの2軸押出機(ナカタニ機械(株)製 型式AS3 0)で260℃で溶融押出し、ペレットを作製した。こ のようにして得られたペレットを射出成形機(東芝機械 (株) 製 型式 IS80A) でシリンダー温度230 ℃、金型温度20℃、射出時間10秒、冷却時間15秒 の条件で連続的に運転し、50ショット後の金型表面を 観察した。表1に示したように本発明の樹脂組成物を用 40 【0055】 いると金型表面に付着物は見られなかった。

[0052]

【0056】(ロ)組成物の調整及び評価 実施例1において、MCの代わりに上記SGを用いるこ 50 の結果を示す。

【実施例2】

(イ)トリアジン骨格含有化合物 (SG)の製造 部(モル比1)と下記式13で示されるジシアンジアミ ド231重量部(モル比2.2)とポリエチレングリコ ールモノエチルエーテル1690重量部をフラスコに取 髙級脂肪酸アミドとして、市販のエチレンビスステアリ 20 り115~124℃で加熱溶解した(溶液!)。一方、 85重量%の水酸化カリウム25. 4重量部を、ポリエ チレングリコールモノエチルエーテル185重量部に5 0℃で溶解した溶液を上記溶液 1に10~15分で滴下 し、120~124℃で3時間反応したところ結晶が析 出した。

> [0053] 【化14】 NH $H_2N-C-NHCN$

【0054】次いで、この反応液を80~90℃で熱時 濾過し、更にポリエチレングリコールモノエチルエーテ ルで充分に洗浄後、ホモジナイザーで粉砕し真空乾燥を 行なった。このようにして得られた下記式9で示される サクシノグアナミン(以後SGと称する)の収率は9 0. 0%であった。また上記SGの10重量%減量温度 は391.9℃であった。

と以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にそ



[0057] 【実施例3】

(イ) トリアジン骨格含有化合物 (メレム)

トリアジン骨格含有化合物として下記式14で示される メラミンの熱分解反応によって得られたメレム(日産化

15

学(株)製)を用いた。また上記メレムの10重量%減 量温度は369.3℃であった。

16

[0058]

【化16】

【0059】(ロ)組成物の調整及び評価

実施例1において、MCの代わりに上記メレムを用いる こと以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1に その結果を示す。

[0060]

【実施例4】

(イ) トリアジン骨格含有化合物 (メロン)

トリアジン骨格含有化合物としてメラミンの熱分解反応 によって得られたメロン(日産化学(株)製)を用い た。また上記メロンの10重量%減量温度は522.1 **℃**であった。

(ロ)組成物の調整及び評価

実施例1において、MCの代わりに上記メロンを用いる こと以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1に その結果を示す。

[0061]

【比較例1】実施例1において、MCを用いないこと以 外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結 果を示す。表1によると、トリアジン骨格含有化合物を 用いないと難燃性が劣ることが分かる。

[0062]

【比較例2】

(イ) トリアジン骨格含有化合物 (メラミン)

トリアジン骨格含有化合物として、市販のメラミン〔三 井東圧化学(株)製(MLと称する)〕を用いた。また 上記メラミンの10重量%減量温度は276. 4℃であ 40 った。

(ロ)組成物の調整及び評価

実施例1において、MCの代わりに上記MLを用いるこ と以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にそ の結果を示す。また表1に示したようにトリアジン骨格 含有化合物としてメラミンを用いると、射出成形時に金 型表面に白色粉体が多数付着していた。

[0063]

【実施例5】実施例1において、樹脂組成物をHIPS -1/PPE-MB/FR/MC/EBS=74/26 50 【表1】

/19/15 (重量比) に変更すること以外、実施例1 と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。 [0064]

【実施例6】実施例1において、樹脂組成物をHIPS -1/PPE-MB/FR/MC/EBS=77/23 20 /19/15/2 (重量比) に変更すること以外、実施 例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示 す。・

[0065]

【実施例7】実施例5において、MCの代わりにSGを 用いること以外、実施例5と同一の実験を繰り返した。 表 1 にその結果を示す。

[0066]

【実施例8】実施例6において、MCの代わりにSGを 用いること以外、実施例6と同一の実験を繰り返した。 30 表1にその結果を示す。

[0067]

【実施例9】

(イ) ゴム変性スチレン系樹脂

実施例1のHIPS-1の製造において、ミネラルオイ ル(流動パラフィン)(松村石油研究所(株)製、商品 名スモイルPS-260)を樹脂成分中に2重量%添加 すること以外、HIPS-1と同一の重合を行なった。 (HIPS-2と称する)

(ロ) 含リン難燃剤

含リン難燃剤として、実施例1の有機リン化合物FRと 共に赤リン粉末〔(燐化学工業(株)製、商品名ノーバ エクセル150(RPと称する)〕を併用する。

(ハ)組成物の調整及び評価

実施例1において、樹脂組成物を上記HIPS-2/P PE-MB/FR/RP/MC/EBS=80/20/ 20/0.8/16/2(重量比)に変更すること以 外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結 果を示す。

[0068]

(10)	

17														18	
軍発性テスト		10篇章 對出成形 %或實 器の金型 過度 (十者状況 (50%) (50%)		***	推	蕉	#	葉	栗	身數件審	黨	批	載	難	難
が選				3	349.3	350.7	344.6	363.7	355.1	312.9	341.5	337.8	347.8	345.6	327.6
	LEX.			ව	104.3	104.2	103.2	104.3	104.2	104.0	103.8	101.5	102.7	101.6	94.1
ゲイン (A - 6 - 6) (B - 6)			(82)	3.6	3.1	3.2	5.2	6.8	6.4	8.0	7.5	6.8	6.3	6.4	
MFR			(g/105/t)	3.5	4.0	5.1	3.4	4.8	3.7	3.7	4.6	4.1	4.8	9.4	
24.	Τ,	引			۸-0	0-A	0-A	0-7	2-7	0-4	0-4	4-0	0.	V-0	V-0
0.94-78 社による	77	火糖	で下		巣	華	.斯	難	丰	斯	業	無	黨	黨	黨
1530	Key		重	(\$	3.5	3.5	4.5	4.2	5.0	2.1	4.0	4.5	4.0	5.0	3.9
	(C) (E) (E)	阿佐	7 % F	(583)	2	2	2	2	co	2	2	2	22	2	2
	Q.1.1.2%	1#1Ca 20	10阿斯洛	(Ω)	351.8	391.9	369.3	522.1	ı	276.4	351.8	351.8	391.9	391.9	821.8
43	14(5)	H18:	車	a	¥0.05	14 (SC)	14 GEO	14 (502)	0	14 (RL)	15 (3C)	15 040	55 58 58	15 •• (SG)	16 • 1 (MC)
44			歩って	(ED)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8
ゼ		右機リン	(ret)	Œ.	18	18	1.8	1.8	1.8	18	6 1	1 9	61	61	2 0
#		ポリフェ	エトアン	(PPE-MB)	2 9	6 2	6 2	6 7	2.9	2.9	26	23	26	23	20
	可塑性	#17		(39PS)	2 1.	2 1	2 1	2 1	1 2	2 1	0	0	0	0	0
	¥#(10)	ゴム変性	メナフン米地間	(HIPS)	5 0 (BIPS-1)	5 0 (HIPS-1)	5 0 (11 PS-1.)	5 0 (3 PS-1)	CI-SAID	5 0 (HPS-1)	7.4 (BIPS-1)	7.7 (BIPS-1)	7 4 (#1PS-1)	7 7 (BIPS-1)	8 0 (NIPS-2)
\$				实施例 1	実施研 2	実施例 3	奥斯州	HENSON	116589 2	来婚	夹施列	東海的7	東海的 8	東海(M)	

동왕독

[0069]

性、良流動性、耐熱性及び耐衝撃性の優れた樹脂組成物 付着物がなく、これら産業界に果たす役割は大きい。

である。この組成物は、家電部品、OA機器部品等に好 【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、低揮発性、難燃 40 適であり、特に揮発性が少ないために射出成形時の金型